

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10158012 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 06 . 98**

(51) Int. Cl

C01B 33/12
C04B 38/06

(21) Application number: **08313668**

(22) Date of filing: **25 . 11 . 96**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **IOKA TAKAAKI**
TANABE TSUNEAKI

(54) PRODUCTION OF POROUS SILICON DIOXIDE FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a uniform porous silicon dioxide film free from the formation of coarse grains by dissolving alkoxy silane and an amido bond-contg. org. polymer in a solvent, adding an acid, carrying out partial hydrolysis, adding a base, filmily coating the top of a substrate with the resultant soln., carrying out hydrolysis and dehydration condensation, removing the solvent and then removing the org. polymer from the resultant dry gel.

SOLUTION: Alkoxy silane and an amido bond-contg. org.

polymer such as poly(N-vinylcaprolactone) or a polyurethane deriv. are dissolved in a solvent, an acid is added and partial hydrolysis is carried out. A base catalyst is further added, the top of a substrate is filmily coated with the resultant soln. and hydrolysis and dehydration condensation are carried out. The solvent is evaporated and the org. polymer is removed from the resultant dry gel to obtain the objective porous silicon dioxide film. The org. polymer is removed from the dry gel film by firing by heating, solvent extraction or other method but it is easily removed by heating at a temp. above the thermal decomposition temp. of the polymer for about 1-24hr.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158012

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 B 33/12
C 0 4 B 38/06

識別記号

F I

C 0 1 B 33/12
C 0 4 B 38/06

D
G

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-313668

(22)出願日 平成8年(1996)11月25日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 井岡 崇明

静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 田辺 恒彰

静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】 多孔質ケイ素酸化物膜の製造法

(57)【要約】

【課題】 巨大粒子の生成などのない良質な多孔質ケイ素酸化物膜を簡便かつ速やかに製造する方法を提供する。

【解決手段】 アルコキシシランとアミド結合を含有する有機ポリマーを溶媒に溶解し、酸を添加して部分的に加水分解した後、塩基触媒を添加して膜状に基板上に塗布し加水分解、脱水縮合を行った後、溶媒を蒸発させて得られた乾燥ゲルから有機ポリマーを除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシランと、アミド結合を含有する有機ポリマーを溶媒に溶解し、酸を添加して部分的に加水分解した後、塩基触媒を添加して基板上に膜状に塗布し加水分解、脱水縮合を行い、その後に溶媒を蒸発させて得られた乾燥ゲルから有機ポリマーを除去することを特徴とする多孔質ケイ素酸化物膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ケイ素酸化物膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、LSI多層配線に用いる層間絶縁膜には、ケイ素酸化物、またはフッ素や有機基を導入したケイ素酸化物が用いられてきた。しかしながら、これらの材料の比誘電率の値は比較的大きく、LSIの配線が今後微細化されるに従って、これらの材料を層間絶縁膜として用いることにより配線遅延などの諸問題が生ずる。そのため、ケイ素酸化物を多孔化して、比誘電率の値がおよそ1である空気との複合体にして比誘電率を低下させるという試みがなされているが、いずれも複雑な工程を含むため、良質なケイ素酸化物膜の簡便な製造方法は確立されていない。

【0003】 三枝らの報告 (Journal of Macromolecular Science-Chemistry, A27巻, 13-14合併号 P. 1603-1612 (1990)) によると、アミド結合を含むポリマーの存在下で酸触媒を用いてテトラアルコキシランの加水分解、脱水縮合反応を行った場合、生成したケイ素酸化物ゲル中では、アミド結合のカルボニル基とケイ素上のシラノール基とが水素結合して、分子レベルで安定に分散しており、従ってその有機ポリマーワークを焼失させると、分子レベルの非常に小さな空孔が均一に分散している多孔質ケイ素酸化物が得られる。

【0004】 しかしながら、上記報告に記載の方法では、加水分解、脱水縮合に要する時間が長く、ゲルの形状が膜である場合には溶媒の蒸発が優先して起こるため、良質な膜を得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、巨大粒子の生成などのない、均一で良質な多孔質ケイ素酸化物膜を簡便かつ速やかに製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルコキシランと、アミド結合を含有する有機ポリマーを溶媒に溶解し、酸を添加して部分的に加水分解した後、塩基触媒を添加して基板上に膜状に塗布し加水分解、脱水縮合を行い、その後に溶媒を蒸発させて得られた乾燥ゲルから有機ポリマーを除去することを特徴とする多孔質ケイ素

酸化物膜の製造方法である。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の多孔質ケイ素酸化物膜の製造法では、まずアミド結合を含む有機ポリマーとアルコキシランとを溶媒に溶解し、触媒である酸と水を添加して攪拌することによって、部分的に加水分解する工程を実施する。これによりアルコキシランは、部分的にケイ素水酸化物となり、一部脱水縮合反応を起こすが、直ちにゲル化することはない。

【0008】 本発明において用いられるアルコキシランの具体例としては、テトラメトキシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(i-プロピル)シラン、テトラ(t-ブチル)シランなどのテトラアルコキシラン、およびこれらの混合物が挙げられる。また、上記のテトラアルコキシランの部分加水分解物も用いることができる。さらに多孔質膜を改良するために、ケイ素原子上に1個のアルキル基やアリール基をもつアルコキシランを用いたり、ケイ素原子上に1~3個のアルキル基やアリール基をもつアルコキシランを上記のテトラアルコキシランに混合することも可能である。

【0009】 本発明で用いられるアミド結合を含有する有機ポリマーの具体例としては、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N-ビニルカブロラクトン)、ポリアクリルアミド誘導体、ポリメタクリルアミド誘導体、ポリオキサゾリン誘導体、ポリイミド誘導体、ポリウレタン誘導体、ポリ尿素誘導体、ナイロン誘導体およびこれらの混合物などが挙げられる。またこれらのポリマーの構成成分であるモノマー同士の共重合体や、他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。ポリマー中のアミド結合は、アルコキシランのゲル化が起こる課程でアルコキシランが加水分解されて生成したシラノール基と有効に水素結合して相分離を防止する。そのためポリマー中のアミド結合含有量は、アミド残基あたりの分子量が5000以下であることが必要である。

【0010】 これらのアミド結合含有有機ポリマーの添加量は、アルコキシラン100重量部に対し1~1000重量部、好ましくは10~1000重量部である。本発明で得られる多孔質膜の空隙率は主にアミド結合含有有機ポリマーの添加量で決まる。したがってアミド結合含有有機ポリマーの添加量が1重量部より少ないと、空隙率が小さく多孔質膜の特性が現れない。また1000重量部より多いと、得られる多孔質膜の強度が小さくなり実用性に乏しい。

【0011】 溶媒としては、用いているアルコキシランとアミド結合含有有機ポリマーの両方が溶解する溶媒であることが好ましく、C1~C4の一価アルコール、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが好適に用いられる。これらの溶媒を混合したり、他の任意の溶媒あるいは添加物を混合してもよい。

【0012】触媒である酸の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸などが挙げられる。これらの酸の添加量はアルコキシラン1モルに対し $10^{-6} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルが適当である。触媒の添加量が 10^{-6} モルより少ないと加水分解が十分に進まず、次の工程でゲル化が起こらない場合がある。また、1モルより多いと沈殿の生成などが起こり均一な多孔質膜が得られなかったり、次の工程を実施する前にゲル化してしまったりする。

【0013】この工程で起こるアルコキシランの加水分解は、これら触媒である酸が水溶液である場合にはその溶媒である水によって起こるし、必要ならば別途水を添加する。適当な水の量は原料のアルコキシランの種類にもよるが、アルコキシラン1モルに対し $0.3 \sim 100$ モル、好ましくは $1 \sim 10$ モルである。 0.3 モルより少ないと加水分解が十分に進まず、次の工程で速やかにゲル化しないため、良質な膜を得ることができない。また 100 モルより多いと多孔質膜の均質性が低下する。

【0014】酸触媒を用いた部分加水分解反応の温度は $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ である。 0°C 未満では反応速度が小さく、加水分解を十分に進行させるのに長時間を要し、また 100°C を超える温度では次の工程を実施する前にゲル化する場合がある。ゲル化に要する時間はゲル化の温度や触媒の量などによって異なるが、通常数時間～数日間の範囲である。

【0015】本発明の多孔質ケイ素酸化物膜の製造法では、上記の方法で得られたアルコキシランの部分加水分解物の溶液に、触媒である塩基および必要に応じて水を添加し、基板上に膜状塗布した後にアルコキシランの加水分解、脱水縮合を終了させる。ここで用いる塩基の具体例としてはアンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらの塩基は、前の工程でえた酸よりもある程度過剰に加えることが重要であり、塩基の添加量があまり少ないとゲル化しなかったり、ゲル化に長時間を要するため、良質な膜が得られない。塩基の添加量は原料のアルコキシラン1モルに対し、前の工程で添加した酸よりも $10^{-6} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モル過剰とするのが適当である。塩基の過剰量が1モルより多いと急激な粘度上昇が起こり膜状塗布が困難になったり、瞬時にゲル化してしまったりする。

【0016】加える水の量は原料のアルコキシランの種類にもよるが、前の工程と本工程で加えた水の添加量の合計は、アルコキシラン1モルに対し $1 \sim 100$ モル、好ましくは $2 \sim 10$ モルである。1モルより少ないと加水分解、ゲル化が十分に起こらず、多孔質膜を得ることができない。また 100 モルより多いと多孔質膜の均質性が低下する。すでに前工程で十分量の水を加えて

いる場合には本工程で新たに水を加えなくてもよい。

【0017】膜状塗布は流延、浸漬、スプレー法、回転塗布法等の公知の方法で行う。膜厚は特に限定されないが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では多孔質膜の効果が十分に得られない。更に膜厚 1 mm 以下であることが短時間でゲルの乾燥を行うことができることから好ましい。ゲルの乾燥に十分に時間をかけることで 1 mm を超える膜厚の膜も作成することも可能である。

【0018】密着性、均質性、耐クラック性、耐剥離性に優れた膜を得るために、基板上をあらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものを使用することができる。好適に用いられるものとして $3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $N-(2-\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N-(2-\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N-\text{フェニル}-3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{メルカブトプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{クロロプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{クロロプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $3-\text{クロロプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 $3-\text{クロロプロピルメチルジクロロシラン}$ 、 ビニルトリクロロシラン 、 ビニルトリエトキシシラン 、 ビニルトリメトキシシラン 、 $\text{ビニルトリス}(2-\text{メトキシエトキシ})\text{シラン}$ などが挙げられ、中でも $3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $3-\text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $N-(2-\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N-(2-\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ が特に好適に用いられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、アルコールや水などの溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤の塗布は流延、浸漬、スプレー法、回転塗布法等の公知の方法で行う。塗布した後、過剰の密着向上剤をアルコールなど一般の有機溶媒で洗浄除去する。塗布から洗浄までの時間は通常数分間で十分である。その後、洗浄溶媒を乾燥して処理基板をえる。塗布から洗浄までの時間が短いと密着向上剤の効果が得られず、逆に余り長いと密着向上剤が基板上で硬化することがある。

【0019】塗布した膜のゲル化反応の温度は $0 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であり、特に $20 \sim 60^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。 0°C 未満では反応速度が小さく、十分な架橋を起こさせるのに長時間を要し、また 100°C を超える温度ではボイドが生成しやすく、得られる多孔質膜の均質性が低下する。ゲル化に要する時間はゲル化の温度や触媒の量などによって異なるが、通常数分間～数日間の範囲である。

【0020】ゲル化を十分に進行させた後、溶媒を除去

するために乾燥する。乾燥温度は当然溶媒の種類によつて異なるが、通常20~200℃の範囲で行う。ボイドの発生を制御し、均質な乾燥ゲル膜を得るために、乾燥工程中に徐々に温度を上昇させる方法も好ましい。この乾燥ゲル膜から有機ポリマーのみを除去することにより目的の多孔質ケイ素酸化物膜を得ることができる。有機ポリマーを除去する方法としては加熱焼成、溶媒抽出、プラズマ処理などが挙げられる。もっとも簡便なのがアミド結合含有有機ポリマーの熱分解温度以上で1~24時間程度加熱する方法である。

【0021】本発明の方法では、テトラアルコキシランの加水分解、脱水縮合が速やかに終了するので、溶媒の蒸発による膜質の劣化を防ぎ、均一な多孔質膜を速やかに得ることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例で得られたケイ素酸化物膜の評価は以下のように行った。

1. 表面積 (N₂ BET)

(株)島津製作所製の窒素吸着式表面積測定装置を用いて測定した。

2. 走査電子顕微鏡 (SEM)

試料を約5mm四方に切断し、導電テープを貼った試料台に載せカーボンペーストで導通を確保し、さらに白金一パラジウムを1nm程度蒸着し、(株)日立製作所製走査電子顕微鏡で測定を行った。電子の加速電圧は1kVに設定した。

【0023】

【実施例1】テトラエトキシラン0.6gと、ポリ(N-ビニルピロリドン)0.5gをエタノール0.8g、ジメチルホルムアミド1.2gに溶解し、この溶液に0.1N塩酸0.05g加え、室温にて5時間攪拌した。この溶液に0.1Nアンモニア水溶液0.5mlを加え攪拌し、膜厚が1mmになるように速やかにガラス基板上に流延塗布した後、密閉容器中で室温にて1時間放置したところ、塗布膜は流動性を失っていた。終夜静*

*置し、5時間かけて60℃から150℃にて乾燥し、窒素中で600℃にて12時間加熱した。得られたケイ素酸化物膜は760m²/gの表面積を有することが、窒素吸着法により分かった。

【0024】

【実施例2】シリコン基板上に3-アミノプロピルトリエトキシランを流延塗布し、3分間放置した後メタノールで洗浄し、60℃にて10分間乾燥した。10ml容器に、テトラエトキシラン1.2g、ポリ(N-ビ

10 ニルピロリドン)1.0gをエタノール1.6g、ジメチルホルムアミド2.4gに溶解し、この溶液に0.1N塩酸0.1gを加え、室温にて3時間攪拌した。この溶液に0.1Nアンモニア水溶液0.5mlを加え攪拌し、膜厚が1μmになるように上記のシリコン基板上に毎秒1500回転の速度で10秒間回転塗布した後、密閉容器中で室温にて1時間放置した。終夜静置し、4時間かけて60℃から160℃にて乾燥し、窒素中で600℃にて8時間加熱した。得られたケイ素酸化物膜の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、非常に均一でクラックや巨大粒子の発生も見られなかった。

【0025】

【比較例1】テトラエトキシラン5.2g、ポリ(N-ビニルピロリドン)1.5gをエタノール2.5g、ジメチルホルムアミド3.5gに溶解し、この溶液に0.08N塩酸3.5g加え、室温にて3時間攪拌した。この溶液をガラス基板上に膜厚が1mmになるように流延塗布した後、密閉容器中で室温にて終夜放置したが、塗布膜は粘稠であり流動性を失っていなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明で得られた多孔質ケイ素酸化物薄膜は、従来法に比べて製造法がきわめて簡便かつ速やかであるにもかかわらず良質のものである。また細孔径が小さく、また空隙率を大きくできるため誘電率を低下させることができるので、LSI多層配線用絶縁膜などに用いることができる。その他、触媒の担体としても使用可能であることから、産業上大いに有用である。